

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-047379
(43)Date of publication of application : 12.02.2002

(51)Int.Cl. C08L 21/00
C08K 3/00
C08L101/00

(21)Application number : 2000-236216 (71)Applicant : NIPPON ZEON CO LTD
(22)Date of filing : 03.08.2000 (72)Inventor : OISHI TAKASHI
NISHIMURA KOICHI

(54) COMPOUNDING MATERIAL FOR RUBBER, RUBBER COMPOSITION, AND CROSSLINKED RUBBER**(57)Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a compounding material for rubber having an excellent dispersibility of a liquid polymer and powdered inorganic fillers to the rubber, when producing a rubber composition by kneading additives such as a reinforcing agent, a filler, a liquid polymer etc., with the rubber, to provide rubber composition having an excellent workability, and to provide crosslinked rubber obtained by crosslinking the rubber composition and having low hardness and an excellent polishing property.

SOLUTION: This compounding material for rubber comprises 100 wt. parts of the liquid polymer having number-average molecular weight of 1000-50000, and 50-400 wt. parts of powdered inorganic fillers having average particle diameter of 0.5-15 μm and specific surface area of 0.1-50 m^2/g . This rubber composition is obtained by compounding the additives to the rubber. Further, the crosslinked rubber is obtained by crosslinking the rubber composition.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]
[Date of sending the examiner's decision of rejection]
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]
[Date of final disposal for application]
[Patent number]
[Date of registration]
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

BEST AVAILABLE COPY

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-47379

(P2002-47379A)

(43)公開日 平成14年2月12日(2002.2.12)

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テマコード*(参考)

C 0 8 L 21/00

C 0 8 L 21/00

4 J 0 0 2

C 0 8 K 3/00

C 0 8 K 3/00

C 0 8 L 101/00

C 0 8 L 101/00

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 9 頁)

(21)出願番号 特願2000-236216(P2000-236216)

(22)出願日 平成12年8月3日(2000.8.3)

(71)出願人 000229117

日本ゼオン株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目6番1号

(72)発明者 大石 剛史

神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号

日本ゼオン株式会社総合開発センター内

(72)発明者 西村 浩一

神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号

日本ゼオン株式会社総合開発センター内

(74)代理人 100093528

弁理士 西川 繁明

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ゴム配合材料、ゴム組成物、及びゴム架橋物

(57)【要約】

【課題】 ゴムに補強剤、充填剤、液状ポリマーなどの配合剤を混練してゴム組成物を調製する際に、液状ポリマー及び粉末状無機充填剤のゴムに対する分散性に優れたゴム配合材料を提供すること。加工性に優れたゴム組成物を提供すること。また、ゴム組成物を架橋してなる低硬度で、研磨性に優れたゴム架橋物を提供すること。

【解決手段】 数平均分子量が1000~50000の液状ポリマー100重量部、及び平均粒径が0.5~15μmで、比表面積が0.1~50m²/gの粉末状無機充填剤50~400重量部を含有するゴム配合材料。ゴムに、前記のゴム配合材料を配合してなるゴム組成物。さらに、該ゴム組成物を架橋してなる架橋物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) 数平均分子量が1000～50000の液状ポリマー100重量部、及び(b) 平均粒径が0.5～15 μ mで、比表面積が0.1～50m²/gの粉末状無機充填剤50～400重量部を含有するゴム配合材料。

【請求項2】 (A) ゴムに、(B) 請求項1記載のゴム配合材料を配合してなるゴム組成物。

【請求項3】 請求項2記載のゴム組成物を架橋してなる架橋物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、ゴムに対する分散性に優れたゴム配合材料、ゴムに該ゴム配合材料を配合してなる加工性に優れたゴム組成物、及び該ゴム組成物を架橋してなる低硬度で研磨性に優れた架橋物に関する。

【0002】

【従来の技術】 一般に、ゴム製品を製造するには、先ず、原料ゴムに補強剤、充填剤、老化防止剤などの配合剤を混練してゴム組成物を調製し、次いで、該ゴム組成物に架橋剤(加硫剤)、架橋促進剤(加硫促進剤)などを添加して架橋性ゴム組成物を調製し、さらに、該架橋性ゴム組成物を所望の形状に成形してから架橋を行うか、または成形と架橋を同時に行ってゴム架橋物を得る方法が採用されている。

【0003】 補強剤、充填剤などは、粉末状であることが多いが、特に粉末状の無機充填剤は、原料ゴムとの混練時に激しく混練すると飛散しやすい。そのため、混練時間を短縮するには、バンバリーやニーダーなどの密閉式混練機を使用する必要がある。

【0004】 一方、ゴム製品の硬度を低減したり、ゴム組成物の加工性を改良するために、原料ゴムに多量の液状ポリマーを配合する場合がある。原料ゴムに液状ポリマーと他の配合剤を混練するために、これらの成分を密閉式混練機に投入して混練すると、液状ポリマーが密閉式混練機のローター表面に付着するという問題があった。ローター表面に付着した液状ポリマーは、他の配合剤とローターとの間で潤滑剤のような挙動を示すため、ローターの駆動が他の配合剤に十分に伝わらなくなる。その結果、他の配合剤がゴムマトリックス中に分散し難くなり、混練効率が低下し、ひいては、生産性が低下する。

【0005】 この問題に対処するため、液状ポリマーを少量ずつ密閉式混練機に投入して、ゴムマトリックス中への分散を進め、ローター表面への液状ポリマーの付着を抑制する方法が採られている。しかし、この方法は、ゴムに多量の液状ポリマーを配合する場合には、時間がかかり過ぎて生産性に劣る。その上、この方法でも、ローター表面への液状ポリマーの付着量が徐々に増加し

て、他の配合剤の分散が不十分になることがあった。

【0006】 従来、ゴム組成物(コンパウンド)に加硫剤、加硫促進剤、加硫促進助剤などを添加して架橋性ゴム組成物を調製する際に、これらの成分の飛散を防ぎ、分散性を高める目的で、予め液状ゴムなどで処理する方法が提案されている。具体的には、粉末硫黄に、液状ゴム、ポリエステル系可塑剤、ポリエーテル系可塑剤、炭化水素系合成伸展油、またはこれらの混合物などの処理剤を混合し、造粒してなるゴム加硫用粒状硫黄(特開平1-229054号公報)、粉末状加硫促進剤に、前記処理剤を混合し、造粒してなるゴム用加硫促進剤(特開平1-229055号公報)、粉末状無機系ゴム用加硫促進剤、受酸剤、及び奪水剤からなる群から選択されたゴム用添加剤に、前記処理剤を混合してなる粒状のゴム用添加剤(特開平3-100031号公報)が提案されている。

【0007】 前記処理剤で造粒された粒状添加剤は、加硫剤や加硫促進剤などを含むものであるため、混練時に高温になりやすい密閉式混練機を用いて混練すると、架橋反応が開始してしまう。そこで、これらの粒状添加剤は、ゴムコンパウンドとロール混練されている。つまり、混練手段が限定されている。また、これらの粒状添加剤は、加硫剤などを含むものであるため、ゴムコンパウンドに対して、極めて少量の割合で配合されるだけである。そのため、これらの粒状添加剤中に粉末状無機充填剤を含有させても、そのような粒状添加剤を用いただけでは、ゴム中に十分な量の粉末状無機充填剤や液状ポリマーを配合することができない。

【0008】 さらに、ゴムに配合される粉末状無機配合剤の多くは、前記の如き処理剤で造粒して粒状添加剤とし、それをゴムに対して多量に配合すると、ゴムやロール表面に粘着しやすくなり、加工性が低下する。実際、前記公報に記載の粉末状無機系ゴム用加硫促進剤、受酸剤、奪水剤などを含有する粒状添加剤は、ゴムやロール表面へ付着しやすく、少量の場合には、ロール混練によりゴムマトリックス中に分散するものの、ゴムに対して多量に配合すると、粘着により混練が困難になり、ゴム中での分散に時間がかかり過ぎて、加工性が問題となる。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、ゴムに補強剤、充填剤、液状ポリマーなどの配合剤を混練してゴム組成物を調製する際に、液状ポリマー及び粉末状無機充填剤のゴムに対する分散性に優れたゴム配合材料を提供することにある。また、本発明の目的は、液状ポリマーと粉末状無機充填剤とを含有し、混練時の液状ポリマー及び粉末状無機充填剤のゴムに対する分散性に優れ、かつ、加工性に優れたゴム組成物を提供することにある。本発明の他の目的は、このような架橋性ゴム組成物を架橋してなる低硬度で、研磨性に優れたゴム架橋物

を提供することにある。

【0010】本発明者らは、前記課題を達成するために鋭意研究した結果、特定の数平均分子量を有する液状ポリマーと、特定の平均粒径と比表面積を有する粉末状無機充填剤とを特定割合で含有する混合物が、ゴムとの混練時に優れた分散性を示し、しかも加工性に優れたゴム組成物を与えることを見出した。液状ポリマーと粉末状無機充填剤とを含有する前記混合物は、粒状物として調製することができ、ゴム配合材料として優れた諸特性を発揮する。ゴムに該ゴム配合材料を混練してなるゴム組成物を架橋すると、低硬度で、研磨性に優れた架橋物を与えることができる。本発明は、これらの知見に基づいて完成するに至ったものである。

【0011】

【課題を解決するための手段】かくして、本発明によれば、(a) 数平均分子量が1000~50000の液状ポリマー100重量部、及び(b) 平均粒径が0.5~15 μm で、比表面積が0.1~50 m^2/g の粉末状無機充填剤50~400重量部を含有するゴム配合材料が提供される。また、本発明によれば、(A) ゴムに、

(B) 前記のゴム配合材料を配合してなるゴム組成物が提供される。さらに、本発明によれば、前記のゴム組成物を架橋してなる架橋物が提供される。

【0012】

【発明の実施の形態】 1. 液状ポリマー

本発明で使用する液状ポリマーは、常温(25℃)で液状のものであれば特に限定されないが、例えば、液状ゴム、ポリエステル系可塑剤、ポリエーテル系可塑剤、炭化水素系合成伸展油などのゴム用配合剤として用いられているものを挙げることができる。これらの中でも、ゴム組成物の加硫物性などの観点から、液状ゴムが好ましい。

【0013】液状ゴムは、特に限定されないが、分子鎖末端及び/または分子鎖中に官能基を有しており、架橋剤の使用により架橋可能で、架橋物がゴムとしての特性を示すものであることが好ましい。このような液状ゴムとしては、例えば、液状アクリロニトリル・ブタジエンゴム、液状ブタジエンゴム、液状イソプレンゴム、液状クロロプレンゴム、液状エピクロルヒドリン系ゴムなどが挙げられる。これらの中でも、液状アクリロニトリル・ブタジエンゴムが特に好ましい。

【0014】液状ポリマーの数平均分子量は、1000~50000、好ましくは1500~30000、より好ましくは2000~20000である。液状ポリマーの数平均分子量が小さすぎると、粉末状無機充填剤との付着性が弱く、液状ポリマーと粉末状無機充填剤とを含有するゴム配合材料をゴムに混練する時に、液状ポリマー成分が潤滑剤のように働くため、混練効率が悪く、ゴムへの分散に時間がかかり過ぎて、生産性が低下する。液状ポリマーの数平均分子量が大きすぎると、粉末状無

機充填剤との混合の際に、液状ポリマーの粘度が高くなり、作業性が悪くなりやすい。また、液状ポリマーの数平均分子量が大きすぎると、該液状ポリマーと粉末状無機充填剤とを含有するゴム配合材料にベタツキが生じるため、該ゴム配合材料をゴムに配合する際に、作業性が悪くなりやすい。

【0015】液状ポリマーの粘度は、25℃で測定したとき、好ましくは500~1000000 cps ($\text{mPa}\cdot\text{s}$)、より好ましくは1000~500000 cps 、特に好ましくは1500~300000 cps である。

【0016】液状ポリマーの粘度が低すぎると、粉末状無機充填剤との混合の際に、混合物が粒状になりにくく、得られたゴム配合材料は、ゴムへの配合剤として使用が困難になりやすい。また、液状ポリマーの粘度が低すぎると、ゴムとゴム配合材料を混練する時に、液状ポリマーが潤滑剤のように働くため、混練効率が悪く、ゴムへの分散に時間がかかり過ぎて、生産性が低下しやすい。液状ポリマーの粘度が高すぎると、粉末状無機充填剤との混合の際に、作業性が悪くなりやすく、しかも得られるゴム配合材料にベタツキが生じやすく、該ゴム配合材料をゴムへ配合するときの作業性が悪くなることもある。

【0017】 2. 粉末状無機充填剤

本発明で用いる粉末状無機充填剤は、平均粒径が0.5~15 μm で、比表面積が0.1~50 m^2/g の粉末状無機充填剤である。このような粉末状無機充填剤としては、炭酸カルシウム、クレー、タルク、及びけい藻土から選択されたものであることが好ましい。

【0018】炭酸カルシウムとしては、例えば、軽質炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、微粉化炭酸カルシウム、脂肪酸表面処理炭酸カルシウムなどが挙げられる。クレーは、含水珪酸アルミニウムを主成分とする充填剤であり、例えば、ハードクレー、ソフトクレー、カオリンクレー、焼成クレー、シラン改質クレーなどが挙げられる。タルクは、含水珪酸マグネシウムを主成分とする充填剤である。けい藻土は、含水珪酸を主成分とする充填剤である。

【0019】粉末状無機充填剤の平均粒径は、0.5~15 μm 、好ましくは0.7~10 μm 、より好ましくは1~7 μm である。粒状無機充填剤の平均粒径が小さすぎると、ゴムに対する補強効果が強くなりすぎて、ゴム架橋物の硬度が高くなってしまい、液状ポリマーを多量に添加した効果が見られなくなる。粒状無機充填剤の平均粒径が大きすぎると、ゴム配合材料にベタツキが生じやすくなり、また、ゴムマトリックス中での分散性に劣る場合がある。

【0020】粉末状無機充填剤の比表面積は、0.1~50 m^2/g 、好ましくは0.2~40 m^2/g 、より好ましくは0.3~30 m^2/g であり、多くの場合、1

～20m²/g程度で特に良好な結果を得ることができる。

【0021】粉末状無機充填剤の比表面積が小さすぎると、ゴム配合材料にベタツキが生じやすくなり、また、ゴムマトリックス中での分散性に劣る場合がある。粉末状無機充填剤の比表面積が大きすぎると、ゴム配合材料のゴムへの付着性が強く、混練時に粘着の問題が発生したり、ゴムへの分散に時間がかかり過ぎて、加工性が低下しやすくなる。また、粉末状無機充填剤の比表面積が大きすぎると、ゴムに対する補強効果が強くなり、ゴム架橋物の硬度が高くなってしまい、液状ポリマーを多量に添加した効果が見られなくなる。

【0022】3. 液状ポリマーに対する粉末状無機充填剤の混合量

液状ポリマー100重量部に対する粉末状無機充填剤の混合量は、50～400重量部、好ましくは75～380重量部、より好ましくは100～350重量部である。粉末状無機充填剤の混合量が少なすぎると、得られるゴム配合材料にベタツキが生じやすくなる。また、粉末状無機充填剤の混合量が少なすぎると、得られたゴム配合材料をゴムに混練する時に、ゴムマトリックス中での分散に時間がかかり過ぎて、加工性が低下しやすくなる。粉末状無機充填剤の混合量が多すぎると、架橋性ゴム組成物が硬くなりすぎて、液状ポリマーを多量に添加した効果である加工性が失われる。

【0023】4. その他の成分

本発明の液状ポリマーと粉末状無機充填剤とを含有するゴム配合材料には、本発明の目的を阻害しない範囲内において、所望により、その他の成分を含有させてもよい。その他の成分としては、けい砂や硫酸バリウムなどの充填剤、カーボンブラックやシリカなどの補強剤、架橋促進剤、難燃剤、着色剤などが挙げられる。ゴム組成物や架橋物の特性を損なわない観点からは、これらの添加量は、粉末状無機充填剤100重量部に対して、30重量部以下の範囲とすることが好ましい。

【0024】5. ゴム配合材料の調製

本発明のゴム配合材料は、液状ポリマーと粉末状無機無機充填剤を通常の混合機を用いて混合することにより製造することができる。混合機の機種としては、一般的な回転式や攪拌式の混合機を使用することができるが、高速攪拌流動型混合機、例えば、ヘンシェルミキサー、マイクロスピードミキサー等が均質なウェットパウダー状品や粒径の揃った粒状品を造る上で望ましい。

【0025】通常、高速攪拌流動型混合機に粉末状無機充填剤を入れ、それに液状ポリマーを添加して混合することにより、常温(25℃)で粒状のゴム配合材料を得ることができる。混合時の温度は、液状ポリマーの軟化点または融点以上とすることが好ましい。本発明のゴム配合材料は、液状ポリマーの粒子(液滴)の表面に粉末状無機充填剤が付着している状態であり、粒子状で安定

している。

【0026】6. ゴム

本発明で使用するゴムは、特に限定されないが、常温で固形のゴムが好ましく用いられる。ゴムのムーニー粘度(ML₁₊₄, 100℃)は、好ましくは20～100、より好ましくは25～80、特に好ましくは30～70である。この範囲のムーニー粘度を有するゴムを使用すると、本発明のゴム組成物の加工性が大きく向上する。

【0027】ゴムの具体例としては、天然ゴム、合成イソプレンゴム、アクリロニトリル・ブタジエンゴム、アクリロニトリル・イソプレンゴム、アクリロニトリル・ブタジエン・イソプレンゴム、スチレン・ブタジエンゴム、及びこれらの水素添加物、エピクロルヒドリン系ゴム、エチレン・プロピレンゴム、エチレン・プロピレン・ジエンゴム、クロロプレンゴム、アクリルゴム、フッ素ゴム、ウレタンゴムなどが挙げられる。これらの中でも、アクリロニトリル・ブタジエンゴム、アクリロニトリル・ブタジエン・イソプレンゴム、及びこれらの水素添加物、エピクロルヒドリン系ゴム、クロロプレンゴム、フッ素ゴムなどが好ましく、アクリロニトリル・ブタジエンゴム、アクリロニトリル・ブタジエン・イソプレンゴム、及びこれらの水素添加物、エピクロルヒドリン系ゴムなどがより好ましい。これらの好ましいゴムを用いると、本発明のゴム組成物の加工性が大きく向上する。これらのゴムは、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせ使用することができる。

【0028】7. ゴム組成物

本発明のゴム組成物は、(A) ゴムに、(B) 予め調製した前記のゴム配合材料を配合してなるゴム組成物である。本発明のゴム組成物には、必要に応じて、補強剤や老化防止剤などのその他の配合剤を含有させてもよい。

【0029】ゴム100重量部に対する ゴム配合材料の配合量は、ゴム配合材料中に含有される液状ポリマーの量にして、好ましくは10～50重量部、より好ましくは12～45重量部、特に好ましくは14～35重量部である。ゴム配合材料の配合量が少なく、液状ポリマーの含有量が少なくなると、ゴム組成物の粘度の低減効果が少なく、ゴム組成物の加工性が劣ったり、ゴム架橋物の硬度が高くなりすぎる場合がある。ゴム配合材料の配合量が多く、液状ポリマーの含有量が多くなると、ゴム組成物の粘度の低下が大きく、粘着により加工性が低下したり、ゴム架橋物の表面への液状ポリマーのブリードが生じる場合がある。

【0030】8. 架橋剤

本発明のゴム組成物は、架橋剤を含有させて、架橋性ゴム組成物とすることができる。本発明で使用する架橋剤としては、特に限定されず、硫黄または硫黄供与体、有機過氧化物、メルカプトトリアジン類、チオウレア類などから、使用するゴムや液状ポリマーなどの特性に応じて適宜選択することができる。硫黄供与体としては、例

えば、モルホリンジスルフィド、テトラメチルチウラムジスルフィドなどのチウラム類を挙げることができる。

【0031】有機過酸化物としては、ケトンパーオキシド類、パーオキシエステル類、ジアシルパーオキシド類、アルキルパーオキシド類が挙げられる。有機過酸化物を使用したときは、一般に、耐圧縮永久歪みが良好なゴム架橋物が得られる。チオウレア類としては、チオウレア、ジブチルチオウレア、トリエチルチオウレアなどを挙げることができる。

【0032】架橋剤の配合量は、一般に、ゴム組成物中に含有されるゴム成分の量を基準にして決められる。架橋剤は、ゴム100重量部に対して、好ましくは0.1～10重量部、より好ましくは0.2～7重量部、特に好ましくは0.3～5重量部の割合で用いられる。架橋剤の配合量が上記範囲内にあることによって、良好な物性を有するゴム架橋物を得ることができる。

【0033】本発明においては、必要に応じて、架橋剤と共に架橋促進剤や架橋助剤を使用することができる。架橋促進剤や架橋助剤の種類は、特に限定されないが、以下のようなものを例示することができる。

【0034】硫黄または硫黄供与体と組み合わせて用いる架橋促進剤としては、チウラム系促進剤、チアゾール系促進剤、スルフェンアミド系促進剤などが挙げられる。チウラム系促進剤としてはテトラメチルチウラムモノスルフィド、テトラメチルチウラムジスルフィド、テトラエチルチウラムジスルフィドなどが挙げられる。チアゾール系促進剤としては、2-メルカプトベンゾチアゾール、ジベンゾチアジルジスルフィドなどが挙げられる。スルフェンアミド系促進剤としては、N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアジルスルフェンアミド、N-オキシジエチレン-2-ベンゾチアジルスルフェンアミドなどが挙げられる。

【0035】上記架橋促進剤の配合量は、ゴム100重量部に対して、好ましくは15重量部以下、より好ましくは12重量部以下、特に好ましくは10重量部以下である。架橋促進剤の配合量が多すぎると、架橋時に架橋速度が早くなりすぎたり、ゴム架橋物の表面へ架橋促進剤のブルームが生じたりする。

【0036】架橋剤として有機過酸化物を使用した場合には、架橋助剤として、分子内に少なくとも2つの架橋性の不飽和結合を有する化合物を使用することができる。その具体例としては、エチレンジメタクリレート、ジアリルフタレート、N,N-m-フェニレンジマレイミド、トリアリルイソシアヌレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、液状ビニルポリブタジエンなどが挙げられる。これら架橋助剤は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせ使用することができる。

【0037】上記架橋助剤の配合量は、ゴム100重量部に対して、好ましくは20重量部以下、より好ましく

は15重量部以下、特に好ましくは10重量部以下である。架橋助剤が多すぎると、架橋時に架橋速度が早くなりすぎたり、ゴム架橋物の表面へ架橋助剤のブルームが生じたり、ゴム架橋物が硬くなりすぎたりする。その他の架橋剤を用いる場合も、架橋剤や求める特性に応じて架橋促進剤や架橋助剤を選択し、その特性に応じた量で使用すればよい。

【0038】9. その他のゴム配合剤

本発明のゴム組成物には、必要に応じて、上記各成分以外に、本発明の目的を阻害しない範囲で、補強剤、充填剤、老化防止剤、酸化防止剤、光安定剤、スコーチ防止剤、架橋遅延剤、可塑剤、加工助剤、滑剤、粘着剤、潤滑剤、難燃剤、防霉剤、帯電防止剤、着色剤などの添加剤を配合することができる。これらの配合剤は、ゴム組成物やゴム加硫物の使用目的に応じて適宜選択され、それぞれ適量が用いられる。

【0039】10. ゴム組成物の調製

本発明のゴム組成物は、ゴム、前記ゴム配合材料、及び必要に応じて、架橋剤、補強剤などの各種配合剤を、ロール混合、バンバリー混合、スクリュウ混合、溶液混合などの適宜の混合方法により配合することによって調製することができる。各成分の配合順序は、特に限定されないが、熱で分解しにくい成分（例えば、ゴム、ゴム配合材料、補強剤など）を十分に混合した後、熱で反応したり、分解しやすい成分（例えば、架橋剤、架橋助剤など）をなるべく短時間に混合すればよい。

【0040】11. 成形及び架橋方法

本発明のゴム組成物の成形方法及び架橋方法は、特に限定されないが、本発明のゴム組成物は、特に押出成形に適している。本発明のゴム組成物を架橋性ゴム組成物として調製し、所望の形状に成形した後に架橋してもよいし、あるいは、成形と架橋を同時に行ってもよい。適用する成形方法、架橋方法、ゴム架橋物の形状などに応じて、成形と架橋を同時に行うか、あるいは成形後に架橋すればよい。また、ゴム架橋物からなる成形品としては、繊維材料と複合化したベルトやホースなどの複合体、芯金上にゴム被覆層を有するゴムロールなどの積層体などであってもよい。

【0041】本発明のゴム組成物を架橋性ゴム組成物として調製した場合、加熱することにより架橋しうるものとなるが、その際の加熱温度の下限は、好ましくは130℃、より好ましくは140℃であり、上限は、好ましくは200℃である。架橋温度が低すぎると、架橋時間が長時間必要となったり、架橋密度が低くなる場合がある。架橋温度が高すぎる場合は、架橋が短時間で進行し、成形不良を起こす場合がある。

【0042】架橋時間は、架橋方法、架橋温度、ゴム架橋物の形状などにより異なるが、1分間以上、5時間以下の範囲が架橋密度と生産効率の面から好ましい。加熱方法は、特に限定されず、プレス加熱、蒸気加熱、オー

ブン加熱、熱風加熱、マイクロウェーブによる加熱などのゴムの架橋に一般に用いられている方法から適宜選択すればよい。

【0043】12. ゴム架橋物

本発明のゴム架橋物は、自動車、電子、電気、建築などの幅広い分野におけるゴム製品として用いられる。具体的には、例えば、プリンターや複写機などの電子写真装置に使用されるゴムロール材、ドラム材、ベルト材など；印刷機に使用されるゴムロール材、ベルト材など；一般機器、一般装置などに用いられるゴムホース、シール、被覆材、保護材など；が挙げられる。これらの中でも、本発明のゴム架橋物は、電子写真装置に用いられるゴム材料として好適に使用される。

【0044】

【実施例】以下に実施例及び比較例を挙げて本発明をより具体的に説明する。特性の評価方法は、以下のとおりである。

(1) ゴム組成物のニーダー混練時の加工性の評価

密閉式混練機であるニーダー混練機のチャンバー温度を80℃に設定して、ゴムの素練りを1分間行い、一旦ローターを停止し、充填剤と液状ポリマーを添加した後、混練を行った。この混練の際に、混練トルクチャートを描いた。練り上がり時間は、混練時間の経過と共に混練トルクが上昇し、最高値を示した後、低下し、ほぼ水平な安定領域となり、混練トルクがほぼ水平となる途中に存在する変曲点の時間とした。

【0045】(2) ゴム組成物のロール混練時の加工性の評価

ロール温度60℃でのロール混練機による混練時のバックロールへの固着性をロール混練時の加工性として評価した。

(3) 架橋性ゴム組成物の押出加工性の評価

架橋性ゴム組成物の押出加工性は、ASTM D-2230-77に準じて行い、採点法はASTM-A法に従い、4段階で評価した。数字が大きいほど、スウェルが小さく、表面肌の平滑性に優れ、押出加工性に優れる。

(4) ゴム架橋物の引張特性の評価

JIS K-6251に準じて測定した。

(5) ゴム架橋物の硬さの評価

JIS K-6253に準じて測定した。

【0046】(6) ゴム架橋物の研磨特性の評価

JIS K-6264のテーパー摩耗試験に準じて架橋物の表面を研磨し、研磨後の表面粗さ、研磨後の架橋物表面の粘着性を評価した。

①表面粗さの評価

JIS B-0601に準じて測定した。

②ゴム架橋物表面の粘着性の評価

ゴム架橋物表面の摩擦係数により粘着性を評価した。表面摩擦係数は、新東科学株式会社製の表面性測定機HEDON-14Dを用いて、○（動摩擦係数 μ_k が0.

8未満）、△（動摩擦係数 μ_k が0.8以上1.5未満）、×（動摩擦係数 μ_k が1.5以上）の三段階で評価した。表面の動摩擦係数が小さいほど、表面の粘着性が小さく、研磨性が良好となる。

【0047】【実施例1】ゴム配合材料Aの調製
炭酸カルシウム（平均粒径3.0 μm 、比表面積5.5 m^2/g 、白石工業製、シルバーW；以下、「炭酸カルシウムA」という）900gを内容積10リットルのヘンシェルミキサーに入れ、液状アクリロニトリル・ブタジエンゴム（数平均分子量3000、25℃での粘度200000cps、日本ゼオン製、Nipol 1312）300gを添加し、25℃にて5分間混合した。その結果、粒状のゴム配合材料Aが得られた。

【0048】【実施例2】ゴム配合材料Bの調製
実施例1の「炭酸カルシウムA」900gに代えて、クレー（平均粒径1.5 μm 、比表面積10 m^2/g 、J. M. Huber社製、Polyfil 70）1000gを使用したこと以外は、実施例1と同様にしてゴム配合材料を調製した。その結果、粒状のゴム配合材料Bが得られた。

【0049】【実施例3】ゴム配合材料Cの調製
実施例1の「炭酸カルシウムA」900gを1000gに変更し、さらに、補強剤のシリカ（平均粒径0.022 μm 、比表面積150 m^2/g 、Columbia Southern Chemical Co. 製、Hisil 233）200gを追加し、また、液状アクリロニトリル・ブタジエンゴム300gを600gに変更したこと以外は、実施例1と同様にしてゴム配合材料を調製した。その結果、粒状のゴム配合材料Cが得られた。

【0050】【比較例1】ゴム配合材料Dの調製
実施例1の「炭酸カルシウムA」900gに代えて、酸化マグネシウム（平均粒径7.0 μm 、比表面積100 m^2/g 、協和化学工業社製、マグネシアMA100）600gと炭酸カルシウム（平均粒径0.03 μm 、比表面積87 m^2/g 、白石工業社製、白艶華O；以下、「炭酸カルシウムB」という）300gを用いたこと以外は、実施例1と同様にしてゴム配合材料を調製した。その結果、粒状のゴム配合材料Dが得られた。

【0051】【比較例2】ゴム配合材料Eの調製
実施例1の「炭酸カルシウムA」900gに代えて、シリカ（実施例3で用いたものと同じ）600gを用いたこと以外は、実施例1と同様にしてゴム配合材料を調製した。その結果、粒状のゴム配合材料Eが得られた。

【0052】【比較例3】ゴム配合材料Fの調製
実施例1の「炭酸カルシウムA」900gに代えて、炭酸カルシウムB900gを用いたこと以外は、実施例1と同様にしてゴム配合材料を調製した。その結果、粒状のゴム配合材料Fが得られた。

【0053】【実施例4～6、比較例4～9】架橋性ゴム組成物とゴム架橋物の調製
表1に示す組成で、エピクロロヒドリンゴム（エピクロ

ロヒドリンーエチレンオキシドーアリルグリシジルエーテル三元共重合ゴム、ムーニー粘度60、日本ゼオン社製、Gechron 3106)、ゴム配合材料、充填剤などをニーダーで混練してゴム組成物を調製した後、架橋剤などをロールで混練して、架橋性ゴム組成物を調製した。なお、比較例7～9で用いた液状アクリロニトリル・ブタジエンゴムは、実施例1で用いたのと同じものであり、比較例8で用いたクレーは、実施例2で用いたのと同じものであり、比較例9で用いたシリカは、実

施例3で用いたのと同じものである。配合処方と混練方法を表1に示す。この架橋性ゴム組成物をΦ20mmの押出機を使用して、押出加工性の評価を行った。また、この架橋性ゴム組成物をシート状に成形して155℃で30分間架橋し、厚さ2mmの架橋ゴムシートを得た。加工性、並びに得られた各架橋ゴムシートの引張試験、硬さ、研磨特性の測定結果を表2に示す。

【0054】

【表1】

	実施例			比較例					
	4	5	6	4	5	6	7	8	9
(ニーダー混練) (部)									
エポキシ樹脂	100	100	100	100	100	100	100	100	100
酸化亜鉛	5	5	5	5	5	5	5	5	5
ステアリン酸	1	1	1	1	1	1	1	1	1
炭酸カルシウム A							45		50
クレー								50	
シリカ									10
液状アクリロニトリル・ブタジエンゴム							15	15	30
ゴム配合材料 A	60								
ゴム配合材料 B		65							
ゴム配合材料 C			90						
ゴム配合材料 D				60					
ゴム配合材料 E					45				
ゴム配合材料 F						60			
(ロール混練) (部)									
硫黄	1	1	1.5	1	1	1	1	1	1.5
テトラエチルチウムジスルフィド	1	1	1	1	1	1	1	1	1
メルカプトベンゾチアゾールジスルフィド	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5

【0055】

【表2】

	実施例			比較例					
	4	5	6	4	5	6	7	8	9
ニーダー混練機による加工性(一次混練)									
練り上がり時間(分)	10	10	12	10	10	10	20	20	30
清掃時間(分)	2	2	4	7	4	10	10	10	15
ロール混練機による加工性(二次混練)									
粘着性(バックロール固着)	なし	なし	なし	有り	有り	有り	なし	なし	有り
ガーベタイ押出し試験 バレル温度60℃、タイ温度80℃、回転数30rpm									
ダイスウェル(%)	90	95	50	110	45	120	120	130	100
形状評価の合計点数	14	14	16	12	16	14	11	11	14
引張試験 加硫条件160℃、30分									
引張強さ(MPa)	4.6	5.2	5.4	5.0	11.2	9.5	5.2	5.3	5.6
伸び(%)	500	400	720	600	800	650	550	420	800
硬さ(Duro A)	45	48	38	50	55	52	45	48	38
研磨性									
研磨後の表面粗さ Rz(μm)	5.1	4.3	7.3	9.1	11.2	10.2	8.5	7.8	12.3
研磨後のゴム表面の 粘着性	○	○	○	△	×	×	△	△	×

【0056】ゴム配合材料の代わりにゴム配合材料の製造材料をそのまま用いた比較例7～9の場合、ゴム組成物の混練加工性は、練り上がり時間、清掃時間ともに長く、混練効率が低く、ゴム組成物の押出加工性もスウェルが大きく、表面状態やエッジ形状が劣る。粉末状無機充填剤として、比表面積の大きな酸化マグネシウムを用いた比較例4の場合、ゴム組成物の混練加工性は、混練効率については良好であるが、粘着性が大きく、混練後の清掃時間に時間を要する。また、研磨性にも劣る。

【0057】粉末状無機充填剤の代わりに、補強剤であるシリカを用いた比較例5の場合、ゴム組成物の混練加工性や押出加工性は良好であるが、ゴムに対する補強性が強く、架橋物の硬度が高くなり、研磨性が劣り、研磨後の表面粗さが大きくなる。粉末状無機充填剤として、粒径が小さく、比表面積が大きい炭酸カルシウムBを用いた比較例6の場合、ゴム組成物の混練加工性は良好であるが、粘着性が大きく、混練後の清掃時間を要する。また、ゴムに対する補強性が強く、架橋物の硬度が高く

なり、研磨性が劣り、研磨後の表面粗さも大きくなる。

【0058】これに対して、本発明のゴム組成物と架橋性ゴム組成物(実施例4～6)は、ニーダー混練における混練効率に優れ、ロール混練における粘着性も小さい。また、架橋性ゴム組成物の押出加工性が良好であり、特にスウェルと表面肌の平滑性に優れる。得られたゴム架橋物の硬度は低く、研磨性に優れ、研磨後の表面粗さが小さく、粘着性の少ない平滑な表面が得られる。

【0059】

【発明の効果】本発明によれば、液状ポリマーと特定の粉末状無機充填剤との混合物をゴム配合材料として使用することにより、液状ポリマー及び粉末状無機充填剤をゴムに混合する際の混練効率が大幅に改善され、さらに、分散性も大きく向上する。また、得られた架橋性ゴム組成物の押出性などの成形加工性に優れ、架橋性ゴム組成物を架橋したゴム架橋物は、低硬度で研磨性が向上し、表面平滑性に優れた製品を得ることができる。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J002 AC01X AC03W AC03X AC06W
AC06X AC07W AC07X AC08X
AC09W BD12X CK02X DE236
DJ016 DJ036 DJ046 FD016

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.